



M E M O R I A     D E S C R I P T I V A  
DE UN PRIMER CERTIFICADO DE ADICION, A FAVOR DE  
UCB - UNION CHIMIQUE-CHEMISCHE BEDRIJVEN, S.A DE  
NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN 4 CHAUSSE DE CHAR-  
LEROI - SAINT-GILLES-LEZ-BRUXELLES - BELGICA,

s   o   b   r   e

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE  
PRINCIPAL Nº 350.125 POR PROCEDIMIENTO DE HIDRODIMERIZA-  
CION DE DERIVADOS DEL ACIDO ACRILICO"



1968

La presente solicitud se refiere a la hidrodimerización de los derivados del ácido acrílico, como una mejora del invento descrito en la patente principal nº 350.125.

- 5.- La invención citada se refiere a un procedimiento de hidrodimerización de los derivados del ácido acrílico con la ayuda de una amalgama de metal alcalino en un medio solvente no polar por lo menos parcialmente miscible con el agua que contenga una base de amonio cuaternario libre y agua, siendo efectuado el procedimiento sin control de pH del grado de alcalinidad producido por la reacción.
- 10.- Haciendo referencia a la misma, se entiende que la expresión de "derivado del ácido acrílico" se refiere al acrilonitrilo, los acrilonitrilos sustituidos por los radicales alquilo inferior y los ésteres de alquilo, lo mismo que las amidas del ácido acrílico.
- 15.-

Según la presente solicitud, la hidrodimerización se realiza en un medio solvente que consiste en un nitrilo orgánico sustancialmente no miscible con el agua.

- 20.- Unos nitrilos que convienen, son por ejemplo, el adiponitrilo, el butironitrilo y el propionitrilo.

- 25.- Cuando el adiponitrilo constituye el medio solvente, el invento ofrece unas ventajas técnicas considerables, ya que el adiponitrilo es el producto deseado de la reacción y no es preciso recurrir a un solvente extraño a la misma. El medio de reacción puede ser puesto también de nuevo en ciclo para que sea utilizado en las reacciones sucesivas. Este ofrece también la ventaja de poder evitar la separación y la destilación de los solventes. Además, el invento evita la formación de subproductos no deseables, procedentes de
- 30.-



la presencia de solventes extraños a la reacción. Algunos de estos subproductos a veces son difíciles de separar del dímero que constituye el producto final deseado.

- Las bases de amonio cuaternario utilizadas en el proceso según la presente solicitud son idénticas a las de la invención indicada. Estas responden a la fórmula general  $R_1 R_2 R_3 R_4 NOH$ , en que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son unos radicales alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo idénticos o diferentes. En general, se emplean estas bases de amonio cuaternario a una concentración de 0,001 al 5% preferiblemente del 0,01 al 0,5% en peso respecto a la mezcla de reacción. El agua está presente en el medio reaccional preferiblemente en una cantidad comprendida entre el 5 y 50% en peso de la mezcla y la concentración del derivado acrílico está comprendido preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso. La solicitante ha encontrado también que es ventajoso que un poco de hidróxido de sodio esté presente en el medio reaccional desde un principio.

- Este es también un producto de reacción y no ofrece una aportación extraña en ella.

La solicitud está ilustrada por los ejemplos siguientes que no le limitan en ningún modo.

Ejemplo 1.

- En un recipiente que contenga 2 Kgs de amalgama de sodio (concentración 0'3% en peso de sodio), se introducen 10 grs de acrilonitrilo, 50 grs de adiponitrilo, 25 grs de agua, 2 grs de hidróxido de sodio y 0'2 grs de una solución acuosa al 40% en peso de hidróxido de trimetilbencil-amonio. Se agita la mezcla reaccional mecánicamente durante cinco minutos en un baño de hielo. Se separa la



amalgama agotada de la mezcla reaccional. Se separa igualmente la fase acuosa que contiene al hidroxido de sodio y se recupera éste.

5.- Se destila la fase orgánica a presión normal, estando el destilado constituido por 1'2 grs de propionitrilo y se sigue la destilación a presión reducida hasta obtener 58'3 grs de adiponitrilo (punto de ebullición 180-182°C)

10.- Esto corresponde a un rendimiento del 83% en adiponitrilo y del 12% en propionitrilo calculado en relación con el acrilonitrilo que ha reaccionado. El tipo de transformación del metal es del 90%.

#### Ejemplo 2.

15.- Se introduce 1'5 Kgs de amalgama de sodio (concentración 0'3% en peso en sodio) en un recipiente equipado con un agitador mecánico y refrigerado en un baño de hielo. Se añade a la amalgama una mezcla de 10 grs de adiponitrilo, 14 grs de agua, 2 grs de hidroxido de sodio y 0'3 grs de una solución acuosa al 40% en peso de hidroxido de trimetil-bencil-amonio. Se agita la mezcla y en 10 minutos, 20.- con la ayuda de una probeta se añaden lentamente 10 grs de acrilonitrilo. Se separa la amalgama y la fase acuosa y se somete la fase orgánica a una destilación como en el ejemplo 1. Se recogen 0'6 grs de propionitrilo y 18'5 de adiponitrilo, lo que corresponde a un rendimiento del 85% 25.- en adiponitrilo y del 6% de propionitrilo. El tipo de transformación del sodio es del 95%.

#### Ejemplo 3.

30.- Se añaden 10 grs de acrilonitrilo, 50 grs de propionitrilo, 25 grs de agua, 2 grs de hidroxido de sodio y 0'1 gr de una solución acuosa al 40% de hidroxido de



- 5.- trimetil-bencil-amonio en 2 Kgrs de amalgama de sodio y se realiza la reaccion como en el ejemplo 1. Se destilan los productos como en el ejemplo 1 tambien. Estos consisten en 51 grs de propionitrilo y 8'3 grs de adiponitrilo, lo cual corresponde a un rendimiento en adiponitrilo del 83% y en propionitrilo del 10%. El tipo de transformacion de sodio es del 90%.
- Ejemplo 4.
- 10.- Se hacen reaccionar 10 grs de acrilonitrilo, 50 grs de adiponitrilo, 25 grs de agua, 2 grs de hidroxido de sodio y 0'5 grs de una solucion acuosa al 40% de hidroxido de tetraetil-amonio con algo de amalgama de sodio conforme esta descrito en el ejemplo 1. El rendimiento es del 78% en adiponitrilo y del 15% en propionitrilo. El tipo de transformacion del metal es del 90%.
- 15.-
- Ejemplo 5.
- 20.- Se hacen reaccionar 10 grs de acrilonitrilo, 50 grs de adiponitrilo, 25 grs de agua, 2 grs de hidroxido de sodio y 0'4 grs de una solucion acuosa al 40% de hidroxido de trimetil-cetil-amonio con algo de amalgama de sodio conforme esta descrito en el ejemplo 1. El rendimiento es del 85% en adiponitrilo y del 10% en propionitrilo. El tipo de transformacion del metal es del 93%.
- Ejemplo 6.
- 25.- Se hacen reaccionar 10 grs de acrilonitrilo, 50 grs de adiponitrilo, 25 grs de agua, 2 grs de hidroxido de sodio y 0'3 grs de una solucion acuosa al 40% de hidroxido de trimetil-fenil-amonio, con algo de amalgama de sodio conforme esta descrito en el ejemplo 1. El rendimiento es del 83% en adiponitrilo y del 10% en propionitrilo.
- 30.-



El tipo de transformación del metal es del 90%.

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

- 5.- 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 350.125 por Procedimiento de hidrodimerización de derivados del ácido acrílico, con la ayuda de una amalgama de metal alcalino, caracterizado porque se realiza en un medio solvente, que consiste en por lo
- 10.- menos un nitrilo orgánico sustancialmente inmisible con el agua y que contiene una base de amonio cuaternario libre y agua, realizándose el procedimiento sin control de pH.
- 15.- 2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 350.125 por Procedimiento de hidrodimerización de derivados del ácido acrílico, según la reivindicación primera, caracterizado porque se utilizan el adiponitrilo, el propionitrilo y el butironitrilo como nitrilos sustancialmente no miscibles con el agua.
- 20.- 3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 350.125 por Procedimiento de hidrodimerización de derivados del ácido acrílico, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque la base de amonio cuaternario libre responde a la fórmula general  $R_1 R_2 R_3 R_4 NOH$ , en que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son unos
- 25.- radicales alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo idénticos o diferentes.
- 30.- 4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 350.125 por Procedimiento de hidrodimerización de derivados del ácido acrílico, según la reivindicación tercera, caracterizado porque la base de amonio



cuaternario libre es hidroxido de trimetil-bencil-amonio.

5.- 5ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 350.125 por Procedimiento de hidrodimerización de derivados del ácido acrílico, según las reivindicaciones tercera y cuarta, caracterizado porque se utiliza la base de amonio cuaternario libre en una concentración del 0'001 al 5%, preferiblemente del 0'01 al 0'2% en peso del medio reaccional, con la exclusión del peso de la amalgama.

10.- 6ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL nº 350.125 POR PROCEDIMIENTO DE HIDRODIMERIZACION DE DERIVADOS DEL ACIDO ACRILICO.

Según se describe en la presente memoria que consta de siete folios mecanografiados por una sola cara.

Madrid, 13 MAR 1968